

丙纶/TiO₂ 纳米材料复合纤维的性能研究

董卫国 黄 故

(德州学院纺织系,德州,253015) (天津工业大学)

摘 要:对丙纶/TiO₂ 纳米材料复合纤维的抗菌性能、内部结构、一次拉伸特性、抗静电性、表面摩擦性能、吸湿性、比电阻进行测试,并从机理上进行研究。

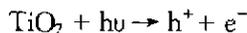
关键词:丙纶腈/TiO₂ 复合纤维 纳米材料 抗菌性 研究

中图分类号:TS 102.529.4

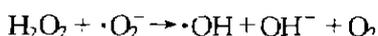
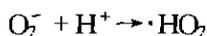
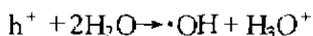
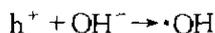
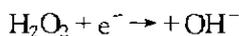
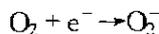
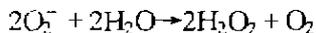
TiO₂ 纳米粒子在光激化作用下,能产生空穴和电子,空穴可使水氧化,电子可使氧还原。在水和空气体系中,纳米 TiO₂ 光催化产生的空穴和形成于表面的氧离子表面态能与细菌细胞或细胞内的组成成分进行生化反应,使细菌菌头单元失活而致细胞死亡。尤其是能氧化多数的有机物,生成 CO₂ 和 H₂O 从而能消除臭味和油污。因此,将纳米 TiO₂ 复合到纺织材料中能够获得抗菌功能织物。在纺丝液中加入纳米 TiO₂ 无机粒子,分散于纤维中的无机抗菌添加剂不溶于水、各种洗涤剂及有机溶剂,热稳定性也很好,这样就赋予了纤维永久的抗菌性质。

1 纳米 TiO₂ 粒子的光催化作用机理

当波长小于 387.5nm 的光子照射到 TiO₂ 表面后,处于价带的电子就会被激发到导带上去,从而分别在价带和导带上产生高活性的光生空穴(h⁺)和光生电子(e⁻):



在电场作用下 h⁺ 和 e⁻ 发生分离,迁移到粒子表面的不同位置。同时两者存在着复合,使光催化效率降低。在不同条件下,h⁺ 和 e⁻ 经过一系列反应生成含氧小分子活性物种(·OH, H₂O₂, O⁻²)。首先,吸附在 TiO₂ 表面的 O₂ 吸收 e⁻ 形成多种氧离子表面态(O₂⁻, O⁻, O⁻²), O₂⁻ 表面态作为活性物种,能够和表面吸附的水分子发生如下反应:



由于纳米级 TiO₂ 的粒径小,表面原子多,因此光吸收效率会大大提高,增大了表面产生载流子的

浓度。纳米 TiO₂ 表面积大,吸附能力强,因此表面吸附的 OH⁻、水分子、O₂⁻ 表面态增多,由此会带来的含氧小分子活性物种也随之增加,从而提高了反应效率。同时,由于纳米 TiO₂ 的氧化还原电位也发生变化,由光激化而产生的价带空穴有更正的电位,导电电位具有更负的电位,因而氧化还原能力增强。

2 试样抗菌性能测试方法与结果

测试试样:丙纶纺丝液中加入 2% TiO₂ 纳米材料及漂白剂。对照试样:丙纶纺丝液中只加入漂白剂。两种试样在同一设备及工艺条件下制得细度为 1.87dtex 的短纤维。该检测使用的是纤维试样。试样放入装有新鲜培养基的试管内,将试管放入高压灭菌器内进行消毒杀菌处理,对所选细菌进行定量接种培养。对未加纳米抗菌材料的试样进行相同的处理。将两个试样稀释后,在 37℃ 温度下将其培养 24h。在时间 t=0, t=24h 这两个时间点上,对细菌的菌落进行计数(CFU/mL)。将测得的结果用以下公式计算:

$$\left(\text{Borcor} \frac{B+C}{2} - A \right) \left/ \left(\text{Borcor} \frac{B+C}{2} \right) \right. \times 100$$

式中,A 为 t=24h 时放入试样上的细菌计数,B 为 t=0 起始时间放入试样上的细菌计数 C 为起始时间标样(未放入)上的细菌计数,如果 B 和 C 不同,取大值,如果相近,以上式计算。本实验计算结果:大肠杆菌 94.4%,金黄色葡萄球菌 99.6%。

3 TiO₂ 纳米粒子的分布状态

图 1 为只加增白剂的丙纶纤维的截面形态,图 2 为加增白剂及 TiO₂ 纳米材料的丙纶纤维的截面形态。从图中可观察到 TiO₂ 纳米粒子在纤维中产生凝聚现象。

4 一次拉伸特性

一次拉伸曲线如图 3 所示,图中曲线 A 为纳米材料纤维的一次拉伸曲线,曲线 B 为增白纤维的一



图1 增白丙纶纤维的截面

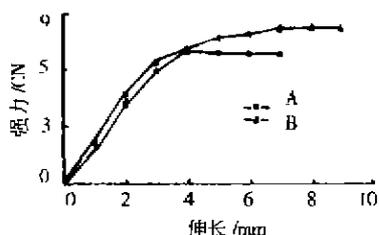
图2 丙纶/TiO₂纳米复合纤维的截面

图3 一次拉伸曲线

表1 断裂强度、断裂伸长率

	增白纤维	纳米纤维
伸长率(%)	113.3	53.6
CV%	19.42	34.6
强度(cN/detx)	4.136	3.238
CV%	18.98	16.63

表2 动摩擦系数、静摩擦系数

	原纤维	纳米纤维
动摩擦系数	0.50638	0.44964
CV%	15.3	14.76
静摩擦系数	0.35657	0.28673
CV%	17.19	17.18

表3 质量比电阻和回潮率

	增白纤维	纳米纤维
质量比电阻($\Omega \cdot g/cm^2$)	2.78×10^{10}	1.31×10^9
回潮率(%)	0.1	0.1

强力和伸长。

5 摩擦性能、导电性、吸湿性

动摩擦系数,静摩擦系数的测定方法:预加张力200g,仪器为摩擦系数仪,纤维与金属件的摩擦。每个试样测试30根纤维,结果如表2。

质量比电阻和回潮率的测定方法:测试仪器为纤维比电阻仪、万分之一电子天平、通风式烘箱。测得结果如表3。

测试结果纳米纤维的质量比电阻下降了一个数量级、动静摩擦系数下降,吸湿性能没有改变。经数理统计分析,两种纤维动静摩擦系数的差异是显著

的。

高聚物的电机理可分为电子导电和离子导电两种类型。电子导电的载流子是电子和空穴,离子导电的载流子是正离子和负离子。电导率的基本公式为:

$$\gamma = nq\mu$$

式中 n 为载流子浓度(载流子数/ m^3), q 为每个载流子所带的电荷(C), μ 为载流子的迁移率(m^2/Vs)。

载流子浓度和迁移率是表征高聚物材料导电性的主要物理量。如前所述,由于纳米级 TiO_2 的粒径小,表面原子多,大大提高了光吸收效率,会分别在价带和导带上产生更多的高活性的光生空穴(h^+)和光生电子(e^-),增大了表面产生载流子的浓度,这些会使纤维的导电性增加,静电作用降低。

丙纶/ TiO_2 纳米复合纤维的质量比电阻下降到 10^9 ,在摩擦中基本不产生静电作用,因而其摩擦系数降低。

由于表面活性的增加,吸湿性应该增加,我们对该项给予了特别关注,但测试的结果表明回潮率没有改变。我们认为主要原因是腈纶基本不吸水,表面活性的增加只会使有限的表面吸附水有所增加,对回潮率影响不大。我们观察到15分钟后吸湿便会达到平衡,这说明纤维的吸水只发生在表面。

6 结 语

1. 纳米丙纶有明显抗菌效果,产品可应用于床单、内衣、毛巾等日用品。由于具有特殊的杀菌机理,不仅可杀死附着在制品中的细菌,而且可消除臭味和油污。

2. 纳米离子有极强的凝聚作用,难以分散,从电镜照片中可明显的观察到。这不仅影响抗菌离子作用的有效发挥,而且由于无机离子在纤维中的凝聚,显著降低纤维的强度和伸长。如果不解决凝聚问题,会影响丙纶纤维的细旦化。

3. 对于1.87dtex的丙纶/ TiO_2 纳米复合纤维,强度和伸长虽明显下降,但已能满足纺纱要求。比电阻,摩擦系数降低,能改善纺纱性能和服用性能。

参 考 文 献

- 1 斗俊峰等 纳米 TiO_2 的光学特性及其在环境科学种的应用 材料导报,2000(6)。
- 2 袁力强译 新型抗菌聚丙烯腈纤维. 纺织导报,2000(3)
- 3 赵择卿编译. 高分子材料防静电技术. 北京:纺织工业出版社,1991.
- 4 (美)M.J. 希克主编,杨建生译. 纤维和纺织品的表面性能 北京:纺织工业出版社,1982